

PCT/JP00/05811

3P00/5811
日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

14.09.00

REC'D 03 OCT 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 9月 2日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第248889号

出 願 人

Applicant (s):

第一工業製薬株式会社

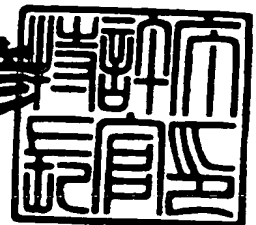
PRIORITY
DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 6月29日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3053086

【書類名】 特許願

【整理番号】 990902MYP3

【提出日】 平成11年 9月 2日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01B 1/06

【発明の名称】 新規イオン伝導性高分子、これを用いてなる高分子電解質及び電気化学デバイス

【請求項の数】 18

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市旭区都岡町 3 - 1 ふじビル 3 階 3 0 1 号

【氏名】 西浦 聖人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府寝屋川市香里本通町 1 4 - 1

【氏名】 河野 通之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市西区老松町 3 0 - 3 - 4 0 1

【氏名】 渡辺 正義

【特許出願人】

【識別番号】 000003506

【住所又は居所】 京都府京都市下京区西七条東久保町 5 5 番地

【氏名又は名称】 第一工業製薬株式会社

【代理人】

【識別番号】 100059225

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町 1 丁目 7 番 1 号 第百生命大阪瓦町ビル 8 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 蔦田 瑋子

【電話番号】 06-6227-5535

【選任した代理人】

【識別番号】 100076314

【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区瓦町 1 丁目 7 番 1 号 第百生命大
阪瓦町ビル 8 階

【弁理士】

【氏名又は名称】 薦田 正人

【電話番号】 06-6227-5535

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008589

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9000608

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 新規イオン伝導性高分子、これを用いてなる高分子電解質及び電気化学デバイス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 高分子骨格中に 1 個又は 2 個以上のホウ素原子が存在することを特徴とするイオン伝導性高分子。

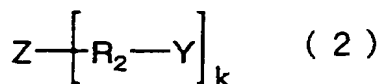
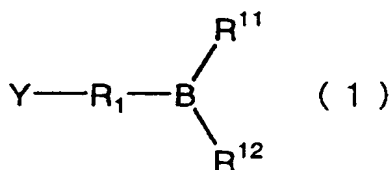
【請求項 2】 前記ホウ素原子が高分子側鎖に存在していることを特徴とする、請求項 1 に記載のイオン伝導性高分子。

【請求項 3】 前記ホウ素原子が、高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合していることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載のイオン伝導性高分子。

【請求項 4】 前記ホウ素原子が、高分子側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合していることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導性高分子。

【請求項 5】 次の一般式 (1) 及び (2) でそれぞれ表される化合物の混合物を重合することにより得られることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載のイオン伝導性高分子。

【化 1】

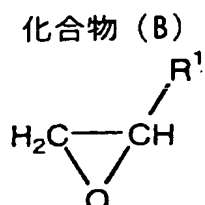
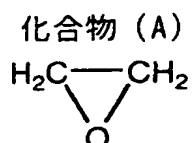


式 (1) 中、 R_1 は分子量が 100 以上の 2 価の基を表わし、 Y は重合性官能基を表わす。 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は 1 価の基を表わす。または、 R^{11} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成しているものとする。式 (2) 中、 R_2 は分子量 150 以上の 2 価の基を表わし、 Y は重合性官能基を表わす。 Z は活性水素残基を表わし

、k は 2 ～ 6 の整数を示す。

【請求項 6】 前記一般式 (1) 中の R_1 及び／又は (2) 中の R_2 が、次式で表される化合物 (A) 及び／又は化合物 (B) の重合体であることを特徴とする、請求項 5 に記載のイオン伝導性高分子。

【化 2】



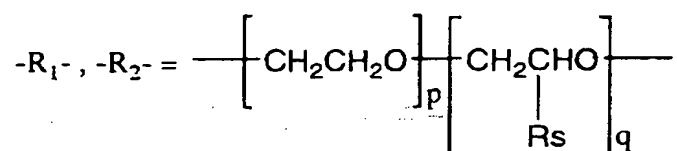
R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

$\text{—CH}_2\text{O—}[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O—}]_r\text{—Ra}$ を示す。

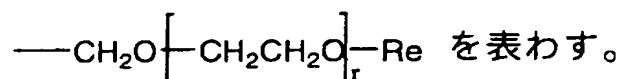
r は 0 又は 1 以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

【請求項 7】 前記一般式 (1) 中の R_1 及び／又は (2) 中の R_2 が、次式で表される 2 価の基であることを特徴とする、請求項 1 ～ 6 に記載のイオン伝導性高分子。

【化 3】



Rsはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または



rは0または1以上の整数を示す。

Reはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を示す。

pは0～38000の整数、qは0～28000の整数を、それぞれ示し、かつp及びqが同時に0になる場合を除く。

【請求項 8】 前記一般式(1)中の R^{11} 、 R^{12} が、アルキル基、アリール基、これらの誘導体、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項1～7のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子。

【請求項 9】 請求項1～8のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子を1種又は2種以上用いてなる高分子電解質。

【請求項 10】 請求項1～8のいずれか1項に記載のイオン伝導性高分子1種又は2種以上と電解質塩とを含有してなる高分子電解質。

【請求項 11】 非水溶媒をさらに含有してなる、請求項10に記載の高分子電解質。

【請求項 12】 前記電解質塩がリチウム塩であることを特徴とする、請求項10又は11に記載の高分子電解質。

【請求項 13】 前記リチウム塩が、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、およびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることを特徴とする、請求項12に記載の高分子電解質。

【請求項 14】 前記非水溶媒が非プロトン性溶媒であることを特徴とする、請求項11～13のいずれか1項に記載の高分子電解質。

【請求項 1 5】 前記非プロトン性溶媒が、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上であることを特徴とする、請求項 1 4 に記載の高分子電解質。

【請求項 1 6】 請求項 9 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質を用いてなる電気化学デバイス。

【請求項 1 7】 正極と負極が、請求項 9 ～ 1 5 のいずれか 1 項に記載の高分子電解質を介して接合されてなる電池。

【請求項 1 8】 前記正極がリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極がリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなることを特徴とする、請求項 1 7 に記載の電池。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にしたイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスに関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

高電圧・高容量の電池の開発に伴い、様々な系の高分子電解質が数多く提案されている。しかし、高分子電解質は、水系電解質と比較して、イオン伝導度が一桁以上低く、また、例えばポリエチレングリコールを用いた高分子電解質は、電荷キャリアイオンの移動及び輸率が低いといった欠点があり、種々の手法を用いて改善の試みが為されている。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記に鑑みてなされたもので、電解質塩の解離度を高め、かつ電荷キャリアイオンの輸率向上を可能にしたイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスを提供することを課題とする。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、電解質塩の解離を促進し、かつ電荷キャリアイオンの対イオンを高分子鎖中に補足することで電荷キャリアイオンの輸率をコントロールすることに想到し、ルイス酸である三価のホウ素原子を高分子骨格中に有するイオン伝導性高分子を用いることが、上記課題を解決するための有効な手段であることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0 0 0 5】

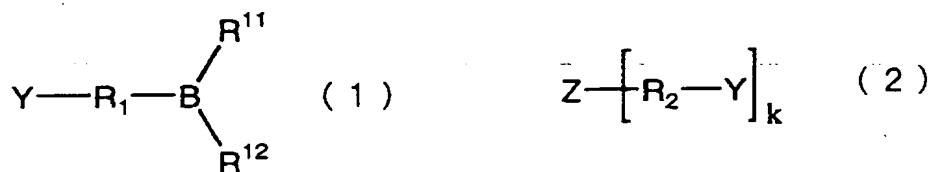
すなわち、本発明のイオン伝導性高分子は、高分子骨格中に 1 個又は 2 個以上のホウ素原子が存在するものとする（請求項 1）。ホウ素原子は、例えば高分子側鎖に存在していればよいが（請求項 2）、好ましくは高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合しているものとし（請求項 3）、より好ましくは側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合しているものとする（請求項 4）。

【0 0 0 6】

上記イオン伝導性高分子は、次の一般式（1）及び（2）でそれぞれ表される化合物の混合物を重合することにより得られる（請求項 5）。

【0 0 0 7】

【化 4】



式（1）中、 R_1 は分子量が 100 以上の 2 価の基を表わし、 Y は重合性官能基を表わす。 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は 1 価の基を表す。 R^{11} 、 R^{12} は、あるいは、互いに結合して環を形成しているものとする。式（2）中、 R_2 は分子量 150 以上の 2 価の基を表し、 Y は重合性官能基を表す。 Z は活性水素残基を表し、 k は

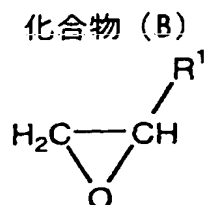
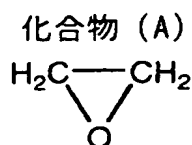
2 ～ 6 の整数を示す。

【 0 0 0 8 】

一般式 (1) 中の R_1 及び / 又は (2) 中の R_2 は、好ましくは次式で表される化合物 (A) 及び / 又は化合物 (B) の重合体とする (請求項 6) 。

【 0 0 0 9 】

【 化 5 】



R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

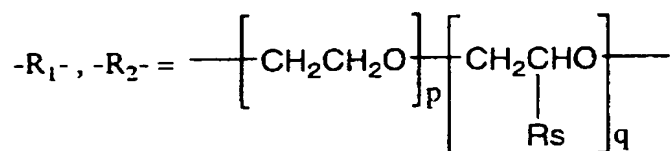
$—CH_2O—[CH_2CH_2O]_r—Ra$ を示す。

r は 0 又は 1 以上の整数を示し、 Ra は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

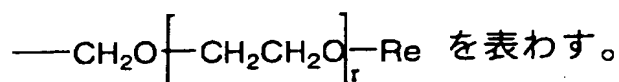
上記 R_1 及び / 又は R_2 は、特に好ましくは、次式で表される 2 価の基であるものとする (請求項 7) 。

【 0 0 1 0 】

【化 6】



Rsはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または



rは0または1以上の整数を示す。

Reはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を示す。

pは0～38000の整数、qは0～28000の整数を、それぞれ示し、かつp及びqが同時に0になる場合を除く。

また、一般式(1)の R^{11} 、 R^{12} は、アルキル基、アリール基、これらの誘導体、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれた1種又は2種以上であることが好ましい(請求項8)。

【0011】

次に、本発明の高分子電解質は、上記いずれかのイオン伝導性高分子を1種又は2種以上用いてなるものとする(請求項9)。

【0012】

具体的には、上記いずれかのイオン伝導性高分子1種又は2種以上と電解質塩とを含有してなるものとし(請求項10)、必要に応じ、非水溶媒をさらに含有してなるものとする(請求項11)。

【0013】

上記電解質塩としては、好ましくはリチウム塩を用い(請求項12)、具体的には、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI およびこれらの誘導体等からなる群より選ばれた1種又は2種以上を用いることができる(請求項13)。

【0014】

上記非水溶媒としては、好ましくは非プロトン性溶媒を用い(請求項14)、具体的には、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、および

ジオキソラン類からなる群から選ばれた 1 種又は 2 種以上を用いることができる（請求項 1 5）。

【0 0 1 5】

次に、本発明の電気化学デバイスは、上記のうちいずれかの高分子電解質を用いてなるものとする（請求項 1 6）。

【0 0 1 6】

電気化学デバイスが電池であれば、正極と負極が、上記のうちいずれかの高分子電解質を介して接合されてなるものとする（請求項 1 7）。その場合、正極はリチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物からなり、負極がリチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆的に吸蔵及び放出することが可能な化合物からなるものとするのが好ましい（請求項 1 8）。

【0 0 1 7】

【発明の実施の形態】

本発明の好ましい形態を以下に挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0 0 1 8】

1. イオン導電性高分子

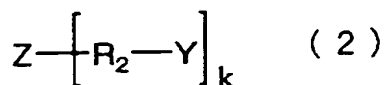
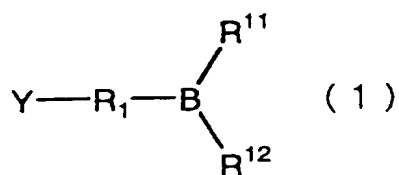
本発明のイオン伝導性高分子は、上記したように、ホウ素原子が高分子骨格中に 1 個又は 2 個以上存在するものであり、好ましくは高分子主鎖及び／又は側鎖の末端に、ホウ素化合物の一部として結合し、より好ましくは側鎖末端に有機ホウ素化合物の一部として結合しているものである。

【0 0 1 9】

上記高分子骨格中に少なくとも 1 個のホウ素原子が存在するイオン導電性高分子は、例えば、次の一般式（1）及び（2）でそれぞれ表される化合物の混合物を重合することで得られる。

【0 0 2 0】

【化 7】



一般式 (1) と (2) で表わされる化合物の混合比は、重量比で 1/99~99/1 であり、好ましくは 10/90~90/10 である。

【0 0 2 1】

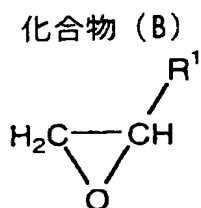
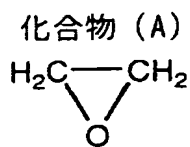
式中 R_1 は分子量 100 以上の 2 価の基を、 R_2 は分子量 150 以上の 2 価の基をそれぞれ表す。両者の分子量は、好ましくは、 R_1 が 100 以上 170 万以下で、 R_2 が 150 以上 170 万以下である。

【0 0 2 2】

上記一般式 (1) 中の R_1 及び／又は (2) 中の R_2 は特に限定されないが、次式で表される化合物 (A) 及び／又は化合物 (B) の重合体であることが好ましい。

【0 0 2 3】

【化 8】



R^1 はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、又は

$\text{---CH}_2\text{O---}\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_r\text{---R}_a$ を示す。

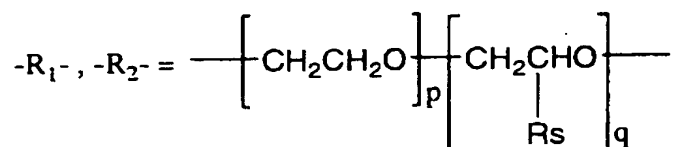
r は 0 又は 1 以上の整数を示し、 R_a は、メチル基、エチル基、プロピル基、又はブチル基を示す。

【0024】

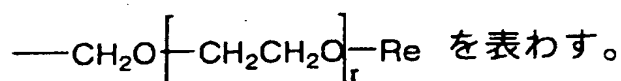
上記 R_1 及び/又は R_2 は、次式で表されるものであることが特に好ましい。

【0025】

【化9】



R_s はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、または



r は0または1以上の整数を示す。

Re はメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基を示す。

p は0~38000の整数、 q は0~28000の整数を、それぞれ示し、かつ p 及び q が同時に0になる場合を除く。

【0026】

式(1)及び(2)中、 Y は重合性官能基を表し、その好ましい例としては、(メタ)アクリル酸残基、アリル基、ビニル基が挙げられる。

【0027】

式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一であっても異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、1価の基の例としては、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラールキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環基、 $-\text{B}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 、 $-\text{OB}(\text{R}^a)(\text{R}^b)$ 又は $\text{OSi}(\text{R}^a)(\text{R}^b)(\text{R}^c)$ が挙げられる。ここで、 R^a 、 R^b 及び R^c は、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を示し、1価の基の例としては、アルキル基、ア

ルコキシ基、アリール基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、シクロアルキル基、シアノ基、ヒドロキシル基、ホルミル基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、カルボンアミノ基、オキシスルホニルアミノ基、スルホンアミド基、オキシカルボニルアミノ基、ウレイド基、アシル基、オキシカルボニル基、カルバモイル基、スルホニル基、スルフィニル基、オキシスルホニル基、スルファモイル基、カルボン酸基、スルホン酸基、ホスホン酸基、複素環基、及びこれらの誘導体が挙げられる。また、式(1)中、 R^{11} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成してもよく、この環は置換基を有していてもよい。また、各基は置換可能な基によって置換されていてもよい。

【0028】

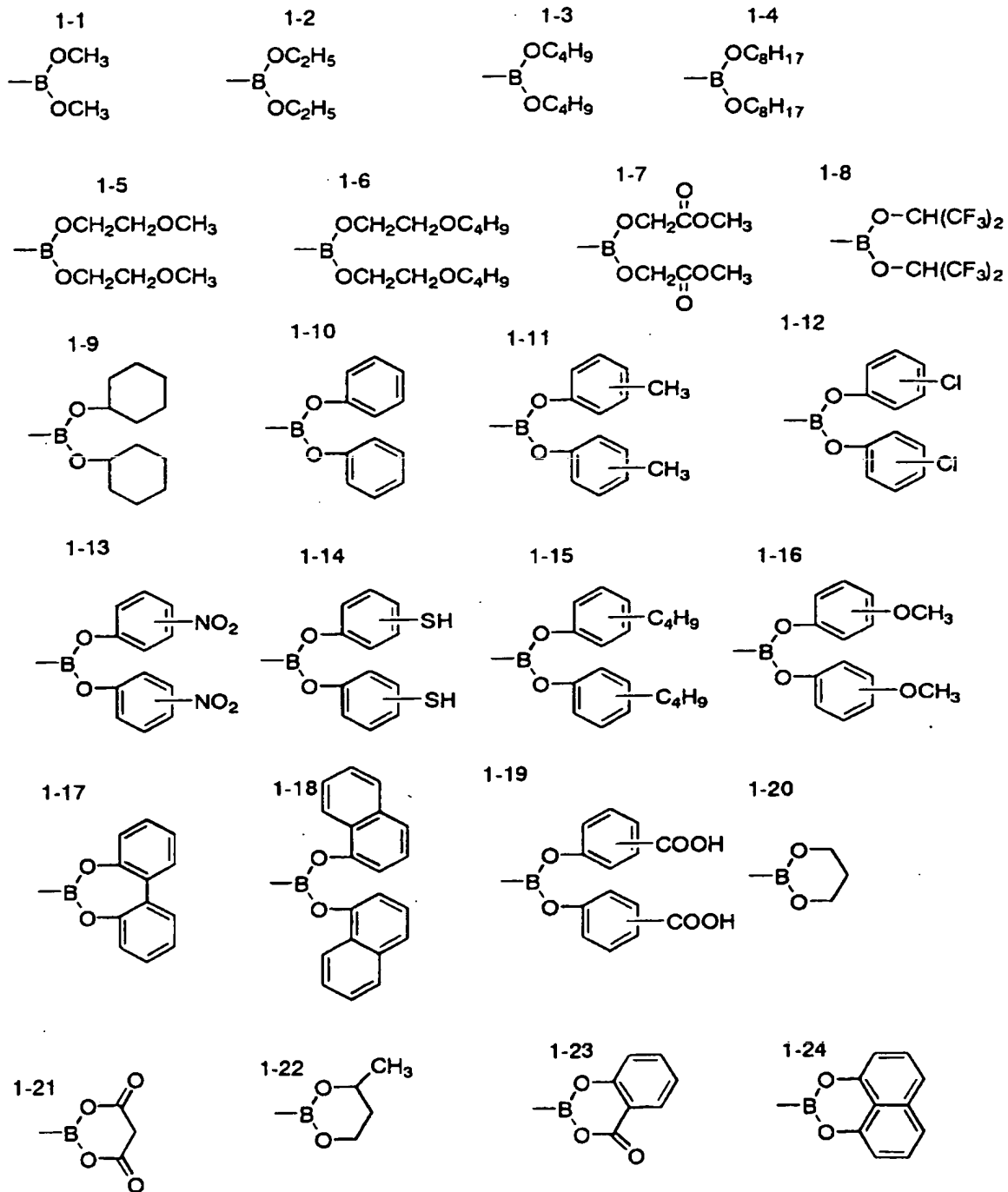
上記 R^{11} 、 R^{12} は、中でも、アルキル基、アリール基、及びこれらの誘導体、及びこれらのフッ素置換誘導体からなる群より選ばれたものであることが好ましい。

【0029】

- $BR^{11}R^{12}$ の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0030】

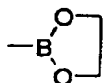
【化 1 0】



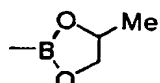
【0 0 3 1】

【化 1 1】

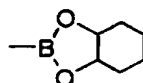
2-1



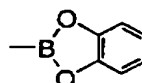
2-2



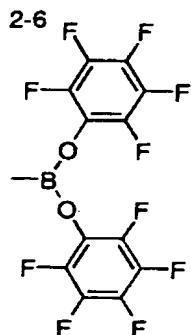
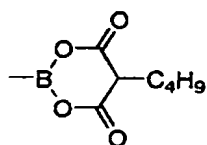
2-3



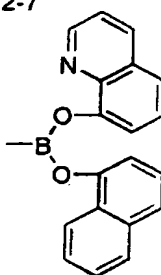
2-4



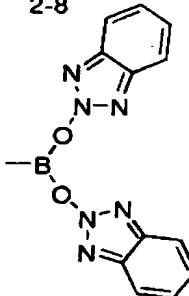
2-5



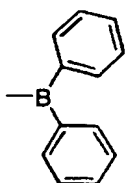
2-7



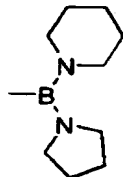
2-8



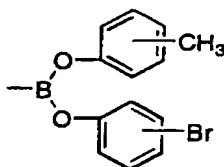
2-9



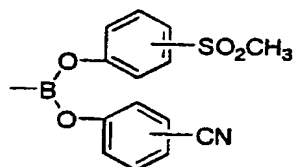
2-10



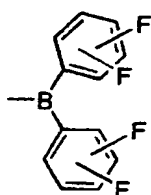
2-11



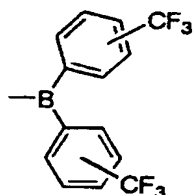
2-12



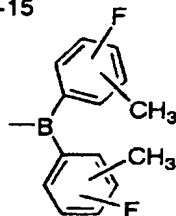
2-13



2-14



2-15



【0 0 3 2】

また、一般式(2)中、Zは活性水素残基を表わし、その例としてはエチレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、ジグリセリン、ペンタエリトリトール等が挙げられる。kは2~6の整数を示し、好ましくは2~4である。

【0 0 3 3】

2. 高分子電解質

本発明の高分子電解質は、上記のうちいずれかのイオン伝導性高分子1種又は

2種以上に、電解質塩及び必要に応じて非水溶媒を含有させることにより得られる。

【0034】

電解質塩としては、リチウム塩が好ましく、その例としては、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 LiCl 、 LiF 、 LiBr 、 LiI 、およびこれらの誘導体が挙げられる。これらリチウム塩は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0035】

上記電解質塩の濃度は、 0.01mol/kg ～ 10mol/kg であり、好ましくは 0.2mol/kg ～ 6.0mol/kg である。

【0036】

非水溶媒は非プロトン性溶媒であることが好ましく、その例としては、カーボネート類、ラクトン類、エーテル類、スルホラン類、およびジオキソラン類が挙げられる。これら非水溶媒は1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0037】

イオン伝導性高分子と非水溶媒の混合比は、重量比で $1/99$ ～ $99/1$ であり、好ましくは $5/95$ ～ $95/5$ であり、より好ましくは $10/90$ ～ $90/10$ である。

【0038】

3. 電池

本発明の電池は、正極と負極が上記のいずれかの高分子電解質を介して接合されてなるものである。

【0039】

ここで正極には、リチウムイオンを吸蔵及び放出することが可能な複合金属酸化物が用いられ、その例としてはコバルト酸リチウム、ニッケル酸リチウム、マンガン酸リチウム、五酸化バナジウム等が挙げられる。

【0040】

また負極には、リチウム金属、リチウム合金、もしくはリチウムイオンを可逆

的に吸蔵及び放出することが可能な物質が用いられ、そのような物質の例としてはカーボン等が挙げられる。

【0041】

【実施例】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0042】

モノマー（化合物(B)）の製造

モノマー A

出発物質エチレングリコールモノブチルエーテル1molに水酸化カリウム0.01molを加え攪拌しながら窒素置換を行った後、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで、120℃に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド1molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、エピクロロヒドリン1.2molを加え、4時間反応させた。反応終了後、吸着処理を行い、減圧脱水後濾過することにより目的物を得た。

【0043】

モノマー B

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド9molを用いた以外はモノマー Aと同様にして目的物を得た。

【0044】

モノマー C

出発物質としてエチレングリコールモノプロピルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド2molを用いた以外はモノマー Aと同様にして目的物を得た。

【0045】

モノマー D

出発物質としてエチレングリコールモノエチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド49molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0046】

モノマーE

出発物質としてエチレングリコールモノメチルエーテルを用い、モノマーとしてエチレンオキサイド9molを用いた以外はモノマーAと同様にして目的物を得た。

【0047】

一般式(1)で表される化合物(化合物A-1～A-10)の製造

化合物A-1

トルエン500gに水酸化カリウム1molを加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。120℃に昇温しモノマーとしてエチレンオキサイド220molを用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチラート1.1molのメタノール溶液を添加し、減圧しながら50℃までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去した後、放冷してトルエン1kgを添加し、アクリル酸クロライド1molを加え、4時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで重合性官能基を持つモノオールを得た。得られたモノオール1mol、メタノール2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0048】

化合物A-2

プロピレンオキサイド240molをモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物A-1と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール1mol、オクタノール2molとボラン1molをジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0049】

化合物A-3

エチレンオキサイド30molと1,2-エポキシヘキサン8molをモノマーとして用い

、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、ビフェニル-2,2'-ジオール 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0050】

化合物 A-4

エチレンオキサイド 3mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、カテコール 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0051】

化合物 A-5

エチレンオキサイド 15mol と 1,2-エポキシペンタン 4mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、3,4-ジフルオロブロモベンゼン 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0052】

化合物 A-6

モノマー A 240mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-1 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、エチレングリコールモノメチルエーテル 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0053】

化合物 A-7

エチレンオキサイド 15mol とモノマー B 5mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-2 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、フェノール 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0054】

化合物 A-8

エチレンオキサイド 1mol とモノマー C 1mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-3 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、p-ニトロフェノール 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0055】

化合物 A-9

エチレンオキサイド 10mol とモノマー D 3mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-4 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、1,8-ジナフトール 1mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0056】

化合物 A-10

エチレンオキサイド 10mol とモノマー E 2mol をモノマーとして用いた以外は化合物 A-5 と同様にして重合性官能基を持つモノオールを合成した。得られたモノオール 1mol、ブロモベンゼン 2mol とボラン 1mol をジクロロメタン中室温で反応させることにより目的物を得た。

【0057】

一般式 (2) で表される化合物 (化合物 B-1 ~ B-10) の製造

化合物 B-1

出発物質エチレングリコール 0.5mol に水酸化カリウム 0.01mol を加え、攪拌しながら窒素置換し、真空ポンプを用いて系内を減圧にした。次いで 120℃ に昇温し、モノマーとしてエチレンオキサイド 38000mol を用いて反応させた。反応終了後、系内の温度が室温になるまで冷却し、ナトリウムメチレート 1.1mol のメタノール溶液を添加し、減圧しながら 50℃ までゆっくり昇温した。メタノールを完全に除去して放冷した後、トルエン 1kg を添加し、アクリル酸クロライド 1mol を加えて 4 時間反応させた。酸・アルカリ吸着処理を行った後濾過し、減圧下トルエンを除去することで目的物を得た。

【0058】

化合物 B-2

出発物質としてグリセリン 0.33mol を用い、プロピレンオキサイド 28000mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりにメタクリル酸クロライドを用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

【 0 0 5 9 】

化合物 B-3

出発物質としてジグリセリン 0.25mol を用い、エチレンオキサイド 150mol と 1,2-エポキシヘキサン 600mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化アリルを用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

【 0 0 6 0 】

化合物 B-4

出発物質としてエチレングリコール 0.5mol を用い、エチレンオキサイド 2mol とブチレンオキサイド 1mol をモノマーとして用い、アクリル酸クロライドの代わりに塩化ビニルを用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

【 0 0 6 1 】

化合物 B-5

出発物質としてグリセリン 0.33mol を用い、エチレンオキサイド 300mol と 1,2-エポキシペンタン 20mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

【 0 0 6 2 】

化合物 B-6

モノマー A 600mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-1 と同様にして目的物を得た。

【 0 0 6 3 】

化合物 B-7

エチレンオキサイド 50mol とモノマー B 15mol をモノマーとして用いた以外は化合物 B-2 と同様にして目的物を得た。

【 0 0 6 4 】

化合物 B-8

エチレンオキサイド1molとモノマーC 1molをモノマーとして用いた以外は化合物B-3と同様にして目的物を得た。

【0065】

化合物B-9

エチレンオキサイド1600molとモノマーD 400molをモノマーとして用いた以外は化合物B-4と同様にして目的物を得た。

【0066】

化合物B-10

エチレンオキサイド10molとモノマーE 10molをモノマーとして用いた以外は化合物B-5と同様にして目的物を得た。

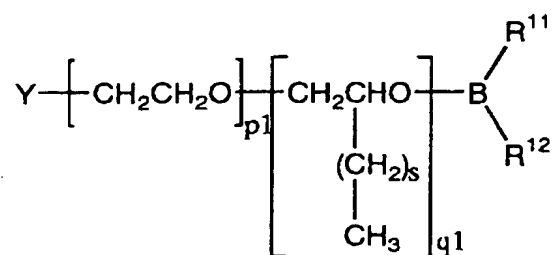
【0067】

上記により得られた一般式(1)で表わされる化合物A-1～A-10、及び一般式(2)で表わされる化合物B-1～B-10の構造は、次の化学式及び表に示す通りである。

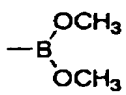
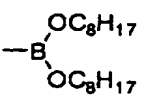
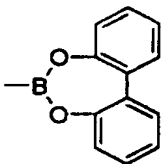
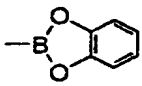
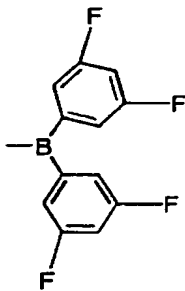
【0068】

一般式(1)で表される化合物

【化 1 2】

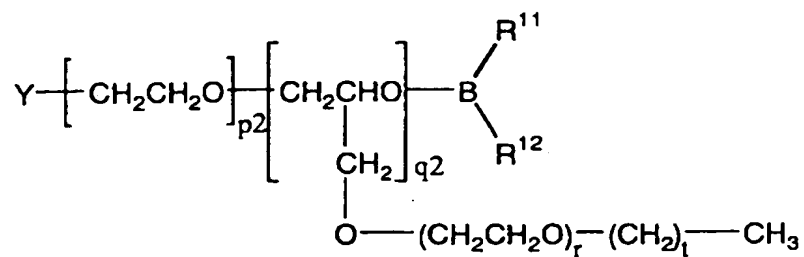


化合物	p1	q1	s	Y	B(R ¹¹)(R ¹²)
A-1	220	0	0	アクリロイル基	1-1
A-2	0	240	1	メタクリロイル基	1-4
A-3	30	8	3	アリル基	1-17
A-4	3	0	0	ビニル基	2-4
A-5	15	4	2	アクリロイル基	2-13

1-1	1-4	1-17	2-4	2-13
				

【 0 0 6 9 】

【化 1 3】



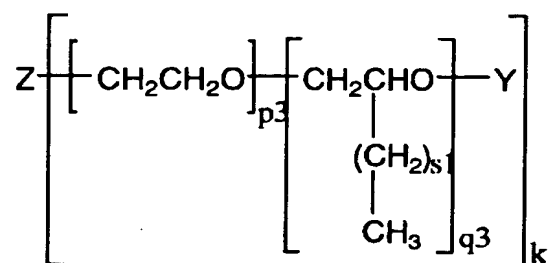
化合物	p2	q2	r	t	Y	B(R ¹¹)(R ¹²)
A-6	0	240	2	3	アクリロイル基	1-5
A-7	15	5	10	0	メタクリロイル基	1-10
A-8	1	1	3	2	アリル基	1-13
A-9	10	3	50	1	ビニル基	1-24
A-10	10	2	10	0	アクリロイル基	2-9

1-5	1-10	1-13	1-24	2-9

【0 0 7 0】

一般式 (2) で表される化合物

【化 1 4】

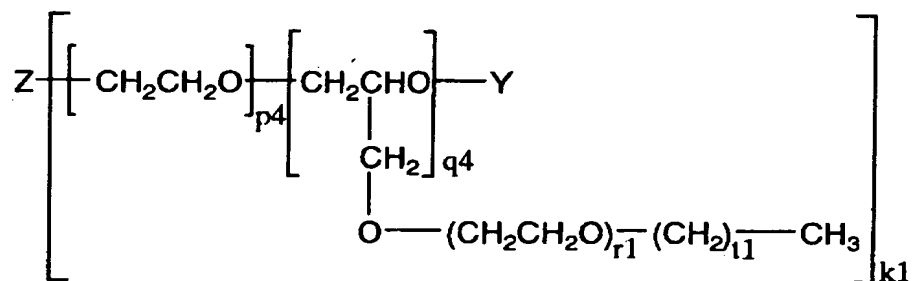


Zは活性水素残基

化合物	p3	q3	s1	Y	k
B-1	38000	0	0	アクリロイル基	2
B-2	0	28000	1	メタクロイル基	3
B-3	150	600	3	アリル基	4
B-4	2	1	1	ビニル基	2
B-5	300	20	2	アクリロイル基	3

【0 0 7 1】

【化 1 5】



Zは活性水素残基

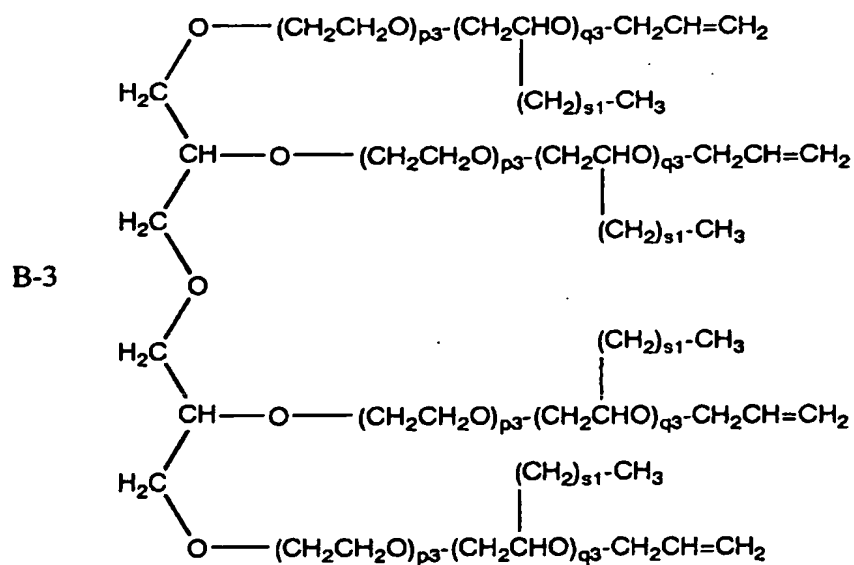
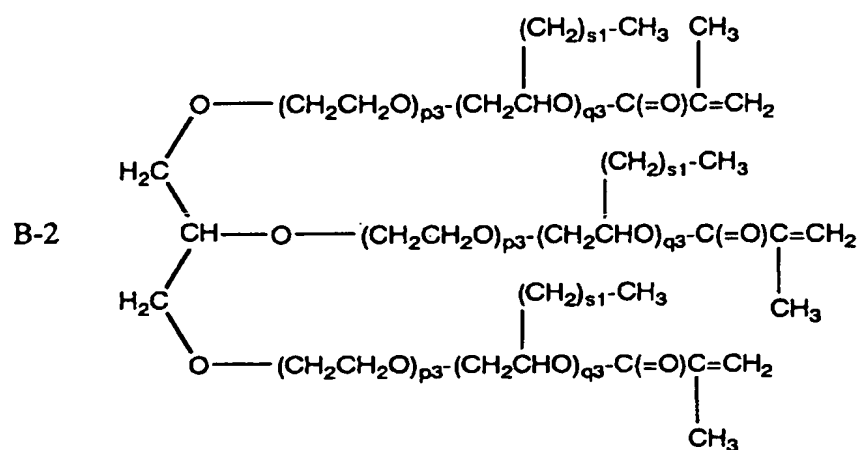
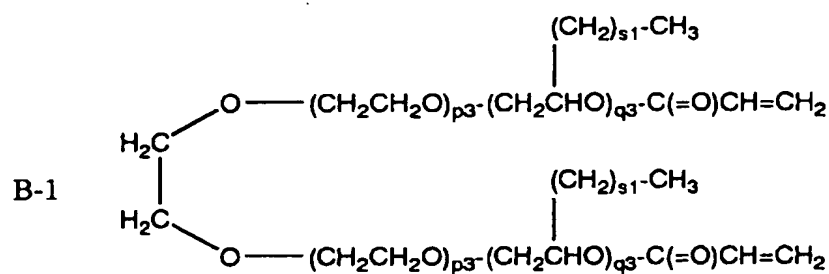
化合物	p4	q4	r1	t1	Y	k1
B-6	0	600	2	3	アクリロイル基	2
B-7	50	15	10	0	メタクリロイル基	3
B-8	1	1	3	2	アリル基	4
B-9	1600	400	50	1	ビニル基	2
B-10	10	10	10	0	アクリロイル基	3

【0 0 7 2】

さらに、上記一般式（2）で表される化合物の具体的な構造は以下の通りである。

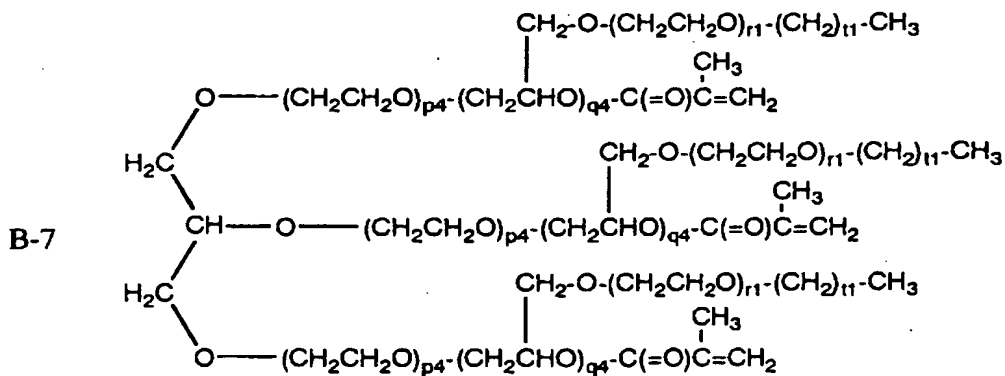
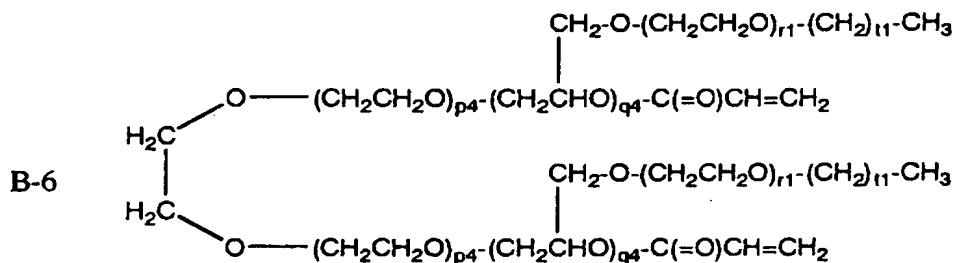
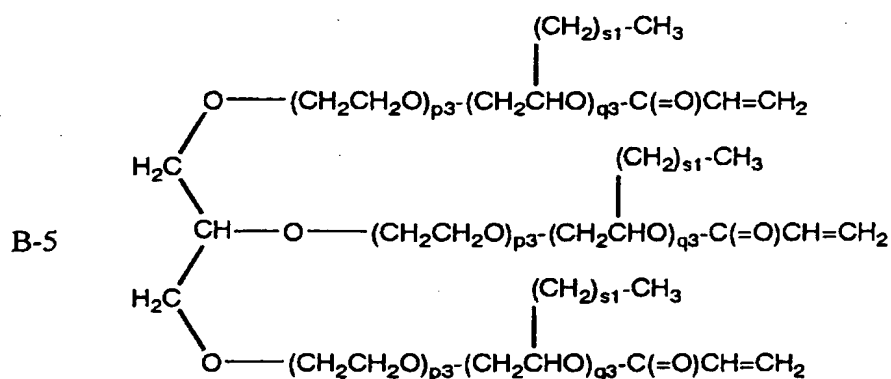
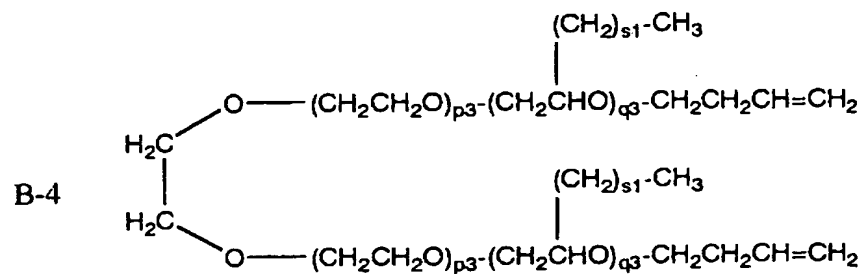
【0 0 7 3】

【化 1 6】



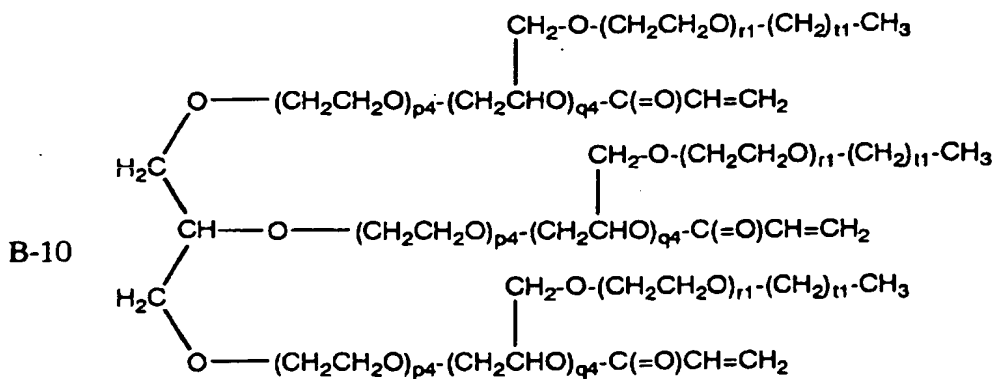
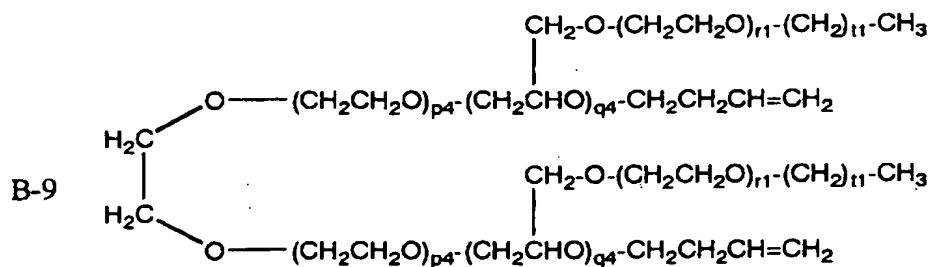
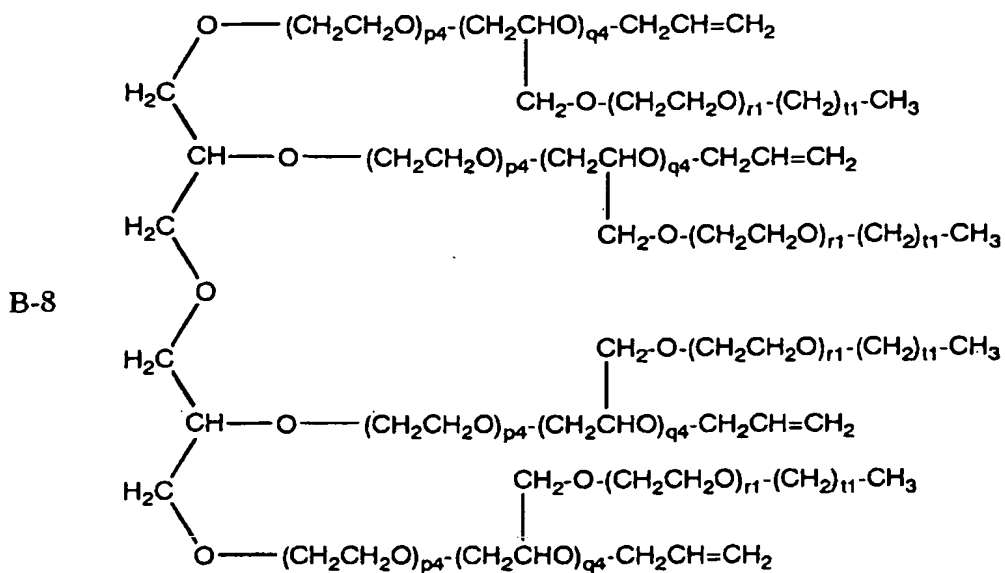
【 0 0 7 4 】

【化 1 7】



【 0 0 7 5 】

【化 1 8】



【0 0 7 6】

高分子電解質の製造

実施例1

化合物 A-1 1g と B-10 9g、 LiBF_4 1mol/kg、アゾイソブチロニトリル (AIBN) 0.01g を γ -ブチロラクトン (GBL) 1.2g に加えて 40℃ で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、80℃ で 2 時間放置することで、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

【 0 0 7 7 】

実施例 2

化合物 A-2 2g と B-8 8g、 LiPF_6 0.01mol/kg、AIBN 0.01g をアセトニトリル 0.2g に 40℃ で溶解させ、ガラス板間に流し込んで 80℃ で 2 時間放置後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

【 0 0 7 8 】

実施例 3～9

上記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物、塩の種類及び量として下表 1 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

【 0 0 7 9 】

実施例 10～12

上記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物、塩、非プロトン性溶媒の種類及び量として下表 1 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 1 と同様にして高分子電解質を得た。

【 0 0 8 0 】

比較例 1, 2

上記一般式 (1) 又は (2) で表される化合物、塩の種類及び量として下表 1 にそれぞれ示したものをを用いた以外は実施例 2 と同様にして高分子電解質を得た。

【 0 0 8 1 】

比較例 3

分子量が 100 万のポリエチレンオキシド (PEO) 1g、 LiBF_4 1mol/kg をアセトニトリル 0.2g に 40℃ で溶解させ、ガラス板間に流し込んだ後、アセトニトリルを減圧留去することで、厚さ 500 μm の高分子電解質を得た。

【 0 0 8 2 】

リチウムイオン輸率の測定

上記実施例及び比較例により得られた高分子電解質を直径13mmの円形に打ち抜き、同径のリチウム金属電極で挟み、直流分極法によりリチウムイオン輸率を測定した。結果を表1に併せ示す。

【 0 0 8 3 】

【表 1】

実施例	化合物	塩濃度 (mol/kg)	非プロトン性溶媒	リチウムイオン輸率
1	A-1 1g B-10 9g	LiBF ₄	GBL 1.2g	0.86
2	A-2 2g B-8 8g	LiPF ₆	—	0.84
3	A-3 3g B-3 7g	LiClO ₄	—	0.84
4	A-4 4g B-2 6g	LiAsF ₆	—	0.82
5	A-5 5g B-9 5g	LiCF ₃ SO ₃	—	0.83
6	A-6 6g B-9 4g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.86
7	A-7 7g B-5 3g	LiN(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂	—	0.84
8	A-8 8g B-1 2g	LiC(CF ₃ SO ₂) ₃	—	0.79
9	A-9 9g B-7 1g	LiCl	—	0.77
10	A-10 1g B-6 7g	LiF	EC 1.5g, DO 2.5g	0.83
11	A-3 1g B-3 6g	LiBr	EC 0.5g, SL 0.5g	0.81
12	A-2 1g B-7 5g	LiI	EC 27g, DME 27g	0.79
比較例				
1	A-1 1g B-7 10g	LiN(CF ₃ SO ₂) ₂	—	0.60
2	A-1 10g B-5 1g	LiCl	—	測定不能
3	PEO 1g	LiBF ₄	—	0.08

※EC:エチレンカーボネート, GBL:γ-ブチロラクトン, DO:1,3-ジオキソラン
DME:1,2-ジメトキシエタン, SL:スルホラン

【0084】

【発明の効果】

本発明のイオン導電性高分子を用いた高分子電解質によれば、ルイス酸である三価のホウ素原子を高分子骨格中に有することで電解質塩の解離が促進され、その結果電荷キャリアイオン輸率が大幅に向上する。

【 0 0 8 5 】

従って、これを用いることにより、例えば、従来のものよりさらに高電圧・高容量の電池を得ることが可能になる。

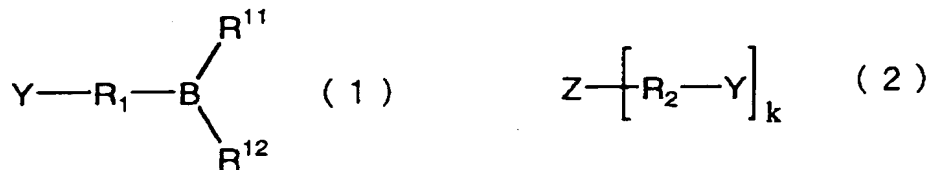
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電荷キャリアイオンの輸率向上が可能なイオン伝導性高分子、これを用いた高分子電解質及び電気化学デバイスを提供する。

【解決手段】 イオン伝導性高分子を、高分子骨格中に少なくとも1つ以上のホウ素原子が存在するものとし、例えば、次の一般式(1)及び(2)で表されるモノマーの混合物を重合することにより得られるものとする。

【化1】



式(1)中、 R_1 は分子量が100以上の2価の基を表わし、Yは重合性官能基を表わす。 R^{11} 、 R^{12} は、それぞれ互いに同一でも異なってもよく、各々水素原子、ハロゲン原子、又は1価の基を表す。また、 R^{11} 、 R^{12} は、互いに結合して環を形成していてもよく、この環は置換基を有していてもよい。式(2)中、 R_2 は分子量150以上の2価の基を表し、Yは重合性官能基を表わす。Zは活性水素残基を表わし、kは2～6の整数を示す。

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号 [000003506]

1. 変更年月日 1990年 8月 7日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市下京区西七条東久保町55番地

氏 名 第一工業製薬株式会社

THIS PAGE BLANK (USPTO)